

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

207D.239/60X
12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 35 950 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 35 950.7
22 Anmeldetag: 21. 10. 93
43 Offenlegungstag: 27. 4. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 07 D 239/46
C 07 D 251/30
C 07 D 401/12
C 07 D 405/12
C 07 D 409/12
C 07 D 411/12
C 07 D 413/12
C 07 D 417/12
A 01 N 43/54
A 01 N 43/66
A 01 N 43/74
A 01 N 43/56

DE 43 35 950 A 1

// (C07D 401/12,213:06)C07D 251:30 (C07D 405/12,307:06) C07D 239:46 (C07D 409/12,333:06)
C07D 239:46 (C07D 411/12,263:32) C07D 251:30 (C07D 417/12,277:24)C07D 251:30 (C07D 401/14,213:06)C07D 239:46,
233:06 (C07D 403/12,231:12)C07D 239:46 (C07D 413/12,275:02)C07D 239:46

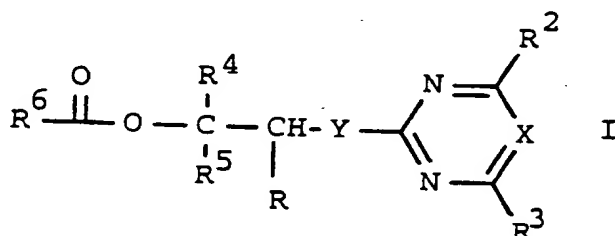
71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Baumann, Ernst, Dr., 67373 Dudenhofen, DE;
Rheinheimer, Joachim, Dr., 67063 Ludwigshafen,
DE; Vogelbacher, Uwe Josef, Dr., 67071
Ludwigshafen, DE; Gerber, Matthias, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Rademacher, Wilhelm, Dr., 67117
Limburgerhof, DE; Walter, Helmut, Dr., 67283
Obrigheim, DE; Westphalen, Karl-Otto, Dr., 67346
Speyer, DE

AIN 43/54
AIN 47/06

54 Derivate von 3-Hydroxycarbonsäuren, deren Herstellung und Verwendung

57 Derivate von 3-Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
R eine Gruppe CHO, eine Gruppe CO₂H oder ein zu CO₂H
hydrolysierbarer Rest,

R² Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder
Alkylthio;

X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder
zusammen mit R³ eine 3- bis 4gliedrige Alkyl- oder
Alkenylkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe
durch Sauerstoff ersetzt ist;

R³ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy,
Alkylthio, oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem
5- oder 6gliedrigen Ring verknüpft;

R⁴ eine ggf. substituierte Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe;
eine Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff-
oder Schwefelatom enthalten kann und ggf. substituiert ist;
ggf. substituiertes Phenyl, Naphthyl oder ein ggf. substitu-
iertes Heteroaromat;

oder R⁴ und R⁵ bilden zusammen mit dem benachbarten

Kohlenstoffatom einen 3- bis 8gliedrigen Ring, der ein
Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen
bis drei Reste tragen kann;

R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alk-
oxycarbonyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthio-
alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder R⁵ ist
mit R⁴ wie oben angegeben zu einem Ring verknüpft;

Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

R⁶ die bei R⁴ genannten Reste und ferner eine Aminogruppe
-NR¹⁵R¹⁶ oder ein Rest ...

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 4335950 A1



5

F

2

P

E

e

2

F

→

9

F

9

E

2

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl; ein Rest —NR¹⁵R¹⁶, in dem R¹⁵ und R¹⁶, die gleich oder unterschiedlich sein können, bedeuten:

Wasserstoff;

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

oder R¹⁵ und R¹⁶ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

R⁶ ferner ein Rest OR¹⁷, worin R¹⁷ bedeutet:

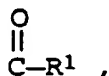
C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl substituiertes Phenyl.

In der Literatur, z. B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215, EP-A 541 041, EP-A 548 710 und JP 043 34372-A sind ähnliche Verbindungen beschrieben, deren biologische Wirkung und Selektivität nicht immer befriedigend ist.

Verbindungen der Struktur I, in denen anstelle der Acyloxygruppe R⁶COO eine Ethergruppe R⁶O vorliegt, sind Gegenstand der älteren deutschen Anmeldungen DE-A 43 13 412 und 43 13 413.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Selektivität gegenüber Kulturpflanzen und/oder besserer herbizider oder bioregulatorischer Wirkung bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß die eingangs definierten Carbonsäurederivate I ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben. Dabei ist der Rest R in Formel I sehr breit variabel. Für die Wirkung kommt es im wesentlichen darauf an, daß der Rest R leicht in die Carbonsäurefunktion überführt wird. So steht R beispielsweise für eine Gruppe



wobei R¹ die folgende Bedeutung hat:

a) Wasserstoff;

b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

d) ein Rest —(O)_m—NR⁷R⁸,

in dem m für 0 oder 1 und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

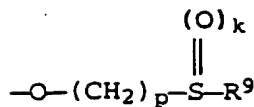
Wasserstoff;

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkynyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkynylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₆-Alkenylcarbonyl, C₃—C₆-Alkynylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, C₃—C₆-Alkenyloxy carbonyl, C₃—C₆-Alkynyloxy carbonyl, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₃—C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl; Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R¹ ferner eine Gruppe



in der R^9 für C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

f) einen Rest OR^{10} , worin R^{10} bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine C_3-C_8 -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C_1-C_4 -Alkylreste tragen kann;

iii) eine C_1-C_8 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

iv) eine C_1-C_8 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio;

v) eine C_2-C_6 -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C_1-C_4 -Alkoxyimino, C_3-C_6 -Alkenyloxyimino, C_3-C_6 -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C_3-C_6 -Alkenyl- oder eine C_3-C_6 -Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio;

ix) R^{10} ferner eine Gruppe $-\text{N}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$, worin R^{11} und R^{12} , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, wobei die Reste einen C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio- und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio;

oder R^{11} und R^{12} bilden gemeinsam eine C_3-C_{12} -Alkylenkette, welche ein bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen tragen kann;

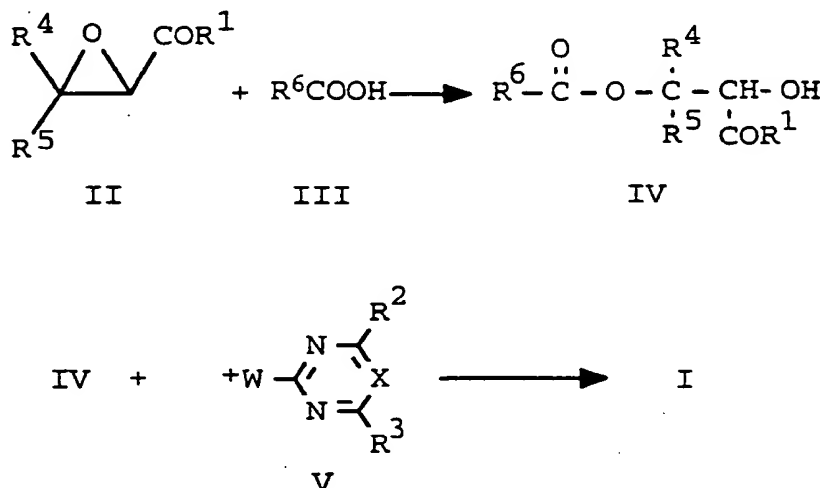
g) oder R^1 bildet einen Rest $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{13}$, in dem R^{13} bedeutet:

C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio- und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist auf verschiedenen Wegen möglich, die im nachfolgenden beschrieben werden.

Herstellungsweg A



Durch Umsetzung von Epoxiden der allgemeinen Formel II, die bekannt sind oder mit den allgemeinen Fachkenntnissen, ausgehend von bekannten Vorprodukten, hergestellt werden können, mit einer Carbonsäure R^6COOH erhält man die Alkohole der Formel IV, in der R^1 , R^4 , R^5 und R^6 die eingangs genannte Bedeutung haben.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

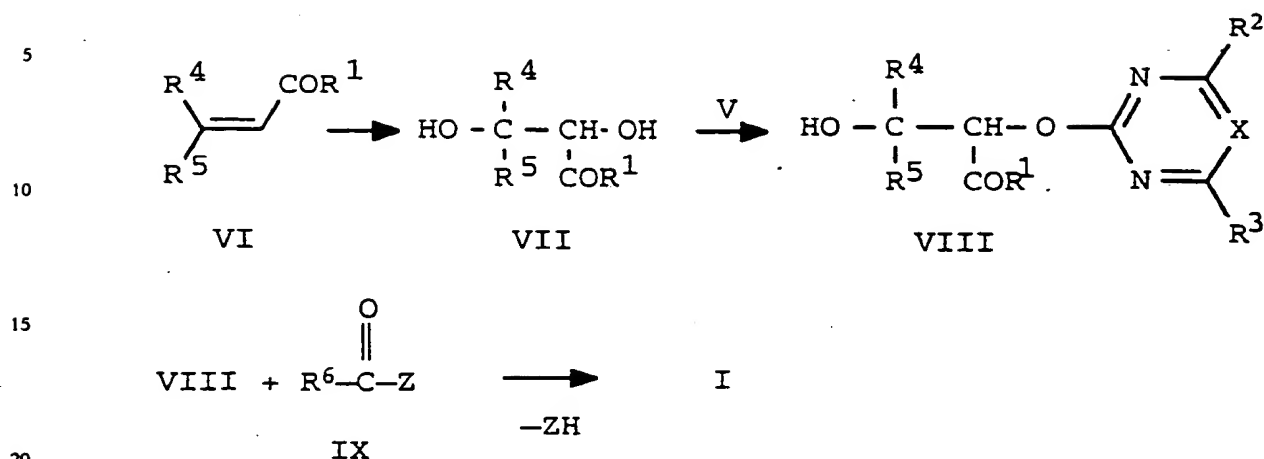
Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei organische Säuren und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat, Titan(IV)-Halogenide und Trimethylsilyltriflat.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der Formel I genannte Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Alkohole der Formel IV mit Verbindungen der Formel V, in der W für eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe wie Halogen, zum Beispiel Chlor oder Brom, Alkylsulfonyl wie beispielsweise Methylsulfonyl oder Arylsulfonyl wie Phenylsulfonyl, steht, zur Reaktion bringt.

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. einer Base, die die Verbindung IV zu deprotonieren vermag, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat, z. B. ein Alkalimetallcarbonat wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkalamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Herstellungsweg B



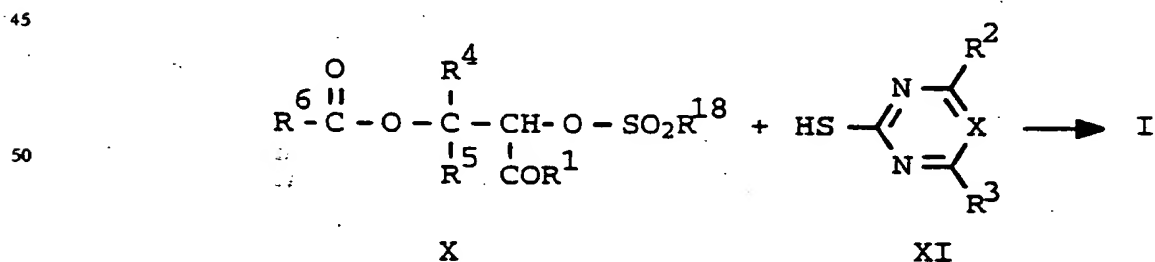
Aus α , β -ungesättigten Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI, die bekannt sind oder mit dem allgemeinen Fachwissen, ausgehend von bekannten Vorprodukten, hergestellt werden können, erhält man durch Dihydroxylierung in allgemein bekannter Weise (z. B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 748) die Diole der Formel VII, in der R^1 , R^4 und R^5 die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung haben.

Regioselektive Reaktion der α -Hydroxygruppe in den Diolen der Formel VII mit Verbindungen der Formel V, wie unter Herstellungsweg A beschrieben, liefert die Alkohole der Formel VIII, in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und X die unter der Formel I genannte Bedeutung haben und Y Sauerstoff bedeutet.

Dabei kann es nötig sein, die β -Hydroxygruppe vor der Umsetzung zu schützen und danach wieder freizusetzen. Dabei kommen alle unter den Reaktionsbedingungen inerten Hydroxyl-Schutzgruppen wie z. B. t-Butyldimethylsilyl oder Tetrahydropyranyl in Frage, wie sie auch in T. W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, 1981, S. 10, beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Alkohole der allgemeinen Formel VIII umsetzt mit einer auf bekannte Weise aktivierten Carbonsäure R^6COZ IX, wie z. B. einem Säurehalogenid, insbesondere Säurechlorid, einem Säureimidazolid oder einem Säureanhydrid (d. h. Z ist z. B. Halogen, Imidazolyl oder R^6COO). Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten Verdünnungsmittel statt. Die Anwesenheit eines Acylierungskatalysators wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin kann dabei von Vorteil sein.

Herstellungsweg C



Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man Säurederivate der allgemeinen Formel X, die in bekannter Weise, zum Beispiel aus Verbindungen der allgemeinen Formel IV erhältlich sind, und in der R^{18} Alkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel XI, die bekannt sind oder die mit dem allgemeinen Fachwissen hergestellt werden können, und in der R^2 , R^3 und X die unter der Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. einer Base, die das Zwischenprodukt XI zu deprotonieren vermag, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

Herstellungsweg D

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R^1 Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR^{10} umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft in Gegenwart einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

Herstellungsweg E

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R^1 für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R^1-A zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Jod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z. B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R^1-A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder nach allgemeinem Fachwissen leicht zugänglich. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft in Gegenwart einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind Carbonsäurederivate der Formel I bevorzugt, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^1

- a) Wasserstoff;
- b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl; C_1-C_4 -Halogenalkyl, insbesondere C_1-C_2 -Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C_1-C_4 -Halogenalkoxy, insbesondere C_1-C_2 -Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;

C_1-C_4 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C_1-C_4 -Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio;

d) R^1 ferner ein Rest $-(O)_m-NR^7R^8$, in dem m für 0 oder 1 steht und R^7 und R^8 , die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl wie oben genannt;

C_3-C_6 -Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Ethyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Triethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C_3-C_6 -Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-Methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl;

C_3-C_8 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,

wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf, insbesondere ein bis drei Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₃—C₆-Alkinylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C₁—C₄-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;

C₁—C₄-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;

C₃—C₆-Alkenylcarbonyl, C₃—C₆-Alkinylcarbonyl, C₃—C₆-Alkenyloxycarbonyl und C₃—C₆-Alkinyloxycarbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

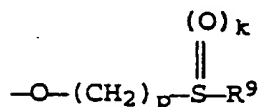
Phenyl, gegebenenfalls ein oder mehrfach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

Di-(C₁—C₄-alkyl)amino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

R⁷ und R⁸ ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio, wie im einzelnen oben genannt;

oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie —(CH₂)₄—, —(CH₂)₅—, —(CH₂)₆—, —(CH₂)₇—, —(CH₂)₂—O—(CH₂)₂—, —CH₂—S—(CH₂)₃—, —(CH₂)₂—O—(CH₂)₃—, —NH—(CH₂)₃—, —CH₂—NH—(CH₂)₂—, —CH₂—CH=CH₂—, —CH=CH—(CH₂)₃—, wobei als Substituenten insbesondere C₁—C₄-Alkylreste in Betracht kommen;

e) R¹ ferner eine Gruppe



in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen kann und R⁹ für

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere für R⁷ und R⁸ genannt;

f) R¹ ferner ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

i) Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tert.-C₁—C₄-Alkylammonium oder Ammonium[NH₄⁺];

ii) C₃—C₈-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann;

iii) C₁—C₈-Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie insbesondere oben genannt;

iv) eine C₁—C₈-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf, vorzugsweise ein bis drei Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, wie Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzimidazol, Triazolyl, Benztriazolyl, Isooxazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, gebunden über ein C-Atom oder falls möglich N-Atom, wobei der Heteroaromat ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt:

1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,

4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

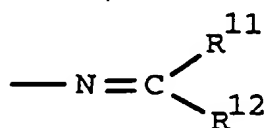
v) eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₄-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkinyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkynylgruppe wie insbesondere oben genannt, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) R¹⁰ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome wie Pyrazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Triazolyl, Benztriazolyl, vorzugsweise gebunden über die 1-Position, wobei der Heteroaromat ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

ix) R¹⁰ ferner eine Gruppe



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste eine C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio, wobei diese Reste insbesondere den oben für R¹ genannten entsprechen;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt.

g) R¹ ferner ein Rest —NH—SO₂—R¹³, worin R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend für R¹ genannt, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

R² die bei R¹ im einzelnen genannten C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Halogenalkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Halogenalkoxy-, C₁—C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy;

X Stickstoff oder CR¹⁴, worin

R¹⁴ bevorzugt Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 4- bis 5-gliedrige Alkyl- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, wie —CH₂—CH₂—O—, —CH=CH—O—, —CH₂—CH₂—CH₂—O—, —CH=CH—CH₂O—, insbesondere Wasserstoff und —CH₂—CH₂—O—;

R³ die bei R¹ genannten C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Halogenalkyl-, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy-, C₁—C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy, oder mit R¹⁴ wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist;

R⁴ C₁—C₈-Alkyl wie bei R¹ im einzelnen genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, Hydroxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen bei R¹ genannt;

C₁—C₈-Alkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann und einen ggf. substituierten 5-gliedrigen Heteroaromaten, wie vorstehend für R¹ genannt, trägt;

C₃—C₈-Cycloalkyl oder C₃—C₈-Cycloalkenyl, wobei im gesättigten oder ungesättigten Ring eine Methylengruppe durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydrothienyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrothiopyranyl, Cyclopropenyl, Dihydrofuranyl, Dihydrothienyl, Dihydropyranyl, Dihydrothiopyranyl, wobei die Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylreste substituiert sein können durch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder Phenyl, wie

im allgemeinen und besonderen oben genannt;

C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl wie bei R^1 genannt, welche ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl oder Phenyl, wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R^4 ferner ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyrrol, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrol, 3-Pyrrol, 4-Pyrrol, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl, und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylamino, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Di- C_1-C_4 -alkylamino, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl oder Phenyl, wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R^4 ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl, insbesondere wie vorstehend genannt, sowie 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

oder R^4 bildet mit R^5 zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und unsubstituiert ist oder je nach Ringgröße einen bis drei der folgenden Reste trägt:

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxyalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl, C_1-C_4 -Alkylthioalkyl oder Phenyl, oder R^5 bildet mit R^4 einen 3- bis 6-gliedrigen Ring wie oben angegeben;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

R^6 C_1-C_8 -Alkyl wie bei R^1 im einzelnen genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen bei R^1 genannt;

C_1-C_8 -Alkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann und einen ggf. substituierten 5-gliedrigen Heteroaromaten, wie vorstehend für R^1 genannt, trägt;

C_3-C_8 -Cycloalkyl oder C_3-C_8 -Cycloalkenyl, wobei im gesättigten oder ungesättigten Ring eine Methylen-Gruppe durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydrothienyl, Tetrahydropyranlyl, Tetrahydrothiopyranlyl, Cyclopropenyl, Dihydrofuranlyl, Dihydrothienyl, Dihydropyranlyl, Dihydrothiopyranlyl, wobei die Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylreste substituiert sein können durch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste: C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl oder Phenyl, wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl wie bei R^1 genannt, welche ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl oder Phenyl, wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

ein 5- oder 6-gliedriges Hetaryl wie insbesondere bei R^4 genannt;

R^6 ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl, insbesondere wie vorstehend genannt;

ein Rest $-NR^{15}R^{16}$, in dem R^{15} und R^{16} , die gleich oder unterschiedlich sein können, bedeuten:

Wasserstoff;

C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl wie insbesondere bei R^1 genannt, wobei diese Reste ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl wie insbesondere oben genannt;

Phenyl, das gegebenenfalls wie bei R^1 genannt substituiert ist;

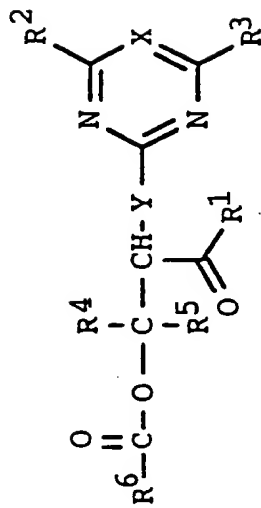
oder R^{14} und R^{15} bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_4-C_7 -Alkylenkette oder eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C_3-C_6 -Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, wie insbesondere bei R^7 und R^8 genannt;

einen Rest OR^{17} , wobei R^{17} C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wie insbesondere bei R^1 genannt, bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R^2 und R^3 für Methoxy und X für CH stehen. R^1 steht vorzugsweise für eine Gruppe OR^{10} , besonders bevorzugt OH (oder ein Salz der Carbonsäure). Der Rest R^5 bedeutet vorzugsweise einen niedermolekularen Alkylrest, z. B. C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl. Der Rest R^4 steht vorzugsweise für einen ggf. substituierten Phenyl- oder Heteroarylrest oder für C_1-C_4 -Alkyl. Der Rest R^6 ist ausgesprochen breit variierbar. Wesentlich für die biologische Aktivität ist die Acyloxyverknüpfung. Beispielsweise sind aromatische Reste wie ggf. substituiertes Phenyl, C_1-C_6 -Alkyl- oder Alkoxyreste oder Benzyloxy zu nennen.



In der folgenden Tabelle sind beispielhaft einige der bevorzugten Verbindungen aufgeführt (Abkürzungen: cy = cyclo, i = iso, s = sekundär, t = tertiär).

Tabelle: Verbindungen der Formel I



R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y
OCH ₃	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	O-CH ₂ -CH ₂ -		O
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S
OH	Methyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	H	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	1-Propyl	Ethyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Methyl	Methyl	Propyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	-(CH ₂) ₅ -			OCH ₃	OCH ₃	CH	O

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y
OH	Phenyl	Methyl	n-Butyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	2-Thienyl	Methyl	s-Butyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	i-Butyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OCH ₃	2-Fluorophenyl	Ethyl	t-Butyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OC ₂ H ₅	3-Chlorophenyl	Propyl	cy-Propyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O
ON(CH ₃) ₂	4-Bromophenyl	i-Propyl	cy-Butyl	CF ₃	CF ₃	CH	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	cy-Pentyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O
NHSO ₂ C ₆ H ₅	3-Thienyl	Methyl	cy-Hexyl	CH ₃	CH ₃	CH	O
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Phenyl	Cl	Cl	CH	O
ONa	3-Furyl	Methyl	2-Methylphenyl	OCH ₃	O-CH ₂ CH ₂ -		S
O-CH ₂ -C≡CH	Phenyl	Ethyl	3-Chlorophenyl	OCH ₃	CF ₃	CH	O
OH	Phenyl	Propyl	4-Bromophenyl	OCH ₃	OCF ₃	CH	O
OCH ₃	Phenyl	i-Propyl	Benzyl	OCH ₃	CH ₃	CH	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	2-Thienyl	OCH ₃	Cl	CH	S
ON(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl	Methyl	3-Furyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
ON=C(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl	Methyl	2-Pyridyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
NHSO ₂ C ₆ H ₅	4-Nitrophenyl	Methyl	3-Pyridyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
NHPhenyl	Methyl	Methyl	4-Pyridyl	CF ₃	CF ₃	N	S
ONa	Methyl	Methyl	2-Thiazolyl	OCF ₃	OCF ₃	N	O
O-CH ₂ -C≡CH	Methyl	Methyl	4-Oxazolyl	CH ₃	CH ₃	N	O

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y
OH	Methyl	Methyl	5-Pyrazolyl	Cl	Cl	N	O
OCH ₃	Phenyl	Methyl	3-Isotiazolyl	OCH ₃	O-CH ₂ -CH ₂		O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	4-Isotiazolyl	OCH ₃	OCF ₃	N	O
ON=C(CH ₃) ₂	2-Hydroxyphenyl	Methyl	5-Imidazolyl	OCH ₃	CH ₃	N	O
NHSO ₂ C ₆ H ₅	3-Trifluormethylphenyl	Methyl	Allyl	OCH ₃	Cl	N	O
NHPhenyl	4-Dimethylaminophenyl	Methyl	Propargyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S
ONa	3-Imidazolyl	Ethyl	Naphthyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S
O-CH ₂ -C≡CH	4-Imidazolyl	Propyl	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	N	S
OH	2-Pyrazolyl	i-Propyl	N(CH ₃) (C ₂ H ₅)	CF ₃	CF ₃	CH	O
OCH ₃	4-Pyrazolyl	Methyl		OCF ₃	OCF ₃	CH	O
OCH ₃	Phenyl	Methyl		OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	NHPhenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	NHBenzy1	OCH ₃	O-CH ₂ -CH ₂ -		O
OH	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) Phenyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O
OH	Phenyl	Methyl	NHtButyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O
OH	Phenyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	S
OH	Phenyl	Methyl	OC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	CH	S

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y
OH	Phenyl	Methyl	O-CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	H	O-C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	i-Propyl	O-CH ₂ -C ₆ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Methyl	Methyl	O-C ₆ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	-(CH ₂) ₅ -		O-CH ₂ -CH=CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	O-CH ₂ -C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	2-Thienyl	Methyl	2-Nitrophenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OH	Phenyl	Methyl	3-Fluorophenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OCH ₃	2-Fluorophenyl	Ethyl	4-Trifluormethyl-phenyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O
OC ₂ H ₅	3-Chlorophenyl	Propyl	2-Methoxyphenyl	CF ₃	CF ₃	N	O
ON(CH ₃) ₂	4-Bromophenyl	i-Propyl	3-Methylthiophenyl	CF ₃	CF ₃	CH	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	Trifluormethyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochpro-

zentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u. a. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.001 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.001 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.001 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.001 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.001 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.001 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykoether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse

Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
5	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
10	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor — Färberdistel
15	<i>Carya illinoensis</i>	Pekanußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
20	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
25	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
30	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
35	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
40	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
45	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohne
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
50	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
55	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
60	<i>Sorghum bicolor</i> (<i>S. vulgare</i>)	Mohrenhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
65	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- c) von dem Applikationsort und -verfahren (z. B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
- d) von klimatischen Faktoren, z. B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
- e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
- g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostepfindlichkeit und — wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse — dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d. h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u. a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflusst wird.

Besonders gut eignen sich sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d. h. durch die Wurzel sowie — besonders bevorzugt — durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Synthesebeispiele

Beispiel 1

3-Acetoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

19,2 g (100 mmol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 50 ml Eisessig gelöst und 2 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel weitgehend entfernt, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Einengen verbleiben 20,2 g eines farblosen Öls.

Ausbeute: 80,1%

Beispiel 2

3-Acetoxy-3-phenyl-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester

15,8 g (62,6 mmol) 3-Acetoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Bsp. 1) werden in 80 ml DMF gelöst, mit 4,3 g (31,3 mmol) Kaliumcarbonat und 13,7 g (62,6 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin versetzt und 6 Stunden bei 60°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 3,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 12,4%, Fp.: 153°C (Z)

Beispiel 3

3-Acetoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

3,9 g (10 mmol) 3-Acetoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester (Bsp. 2) werden in 100 ml Methanol/THF 1 : 1 gelöst und mit 4,0 g (10 mmol) 10%iger Natronlauge versetzt. Man rührt 2 Tage bei Raumtemperatur, engt ein und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Nach Extraktion mit Essigester wird die wäßrige Phase mit 10%iger Salzsäure auf pH 2 gestellt und der gebildete Niederschlag abgesaugt.

Beispiel 4

3-Hydroxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäureethylester

16,2 g (100 mmol) 3-Methyl-2,3-dihydroxybuttersäureethylester werden in 100 ml DMF gelöst, mit 6,9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat und 21,8 g (100 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin versetzt und 12 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen gießt man auf 600 ml Eiswasser und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen und Einengen verbleiben 26,3 g eines schwach gelben Öls.

Ausbeute: 87,7%

Beispiel 5

3-Hydroxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

5 g (16,7 mmol) 3-Hydroxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäureethylester (Bsp. 4) werden in 50 ml Methanol gelöst, mit 20 g (50 mmol) 10%iger Natronlauge versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen wird in Wasser aufgenommen, mit 10%iger Salzsäure auf pH 2 gebracht und mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wird der Rückstand mit Ether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Es verbleiben 13 g eines weißen Pulvers.
Ausbeute: 28,6%, Fp.: 127 – 129°C

Beispiel 6

3-Benzoyloxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

2,7 g (10 mmol) 3-Hydroxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure (Bsp. 5) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 0,8 g (10 mmol) Pyrimidin und 14 g (10 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet und eingengt. Es verbleibt ein klares Öl, das langsam erstarrt.

Beispiel 7

3-tert. Butyloxycarbonyloxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

2,7 g (10 mmol) 3-Hydroxy-3-methyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure (Bsp. 5) werden in 20 ml Essigester gelöst, mit 2,6 g (12 mmol) Di-tert. Butyldicarbonat und einer Spatelspitze 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man wäscht mit Wasser, trocknet die organische Phase und destilliert das Lösungsmittel ab. Es verbleibt ein schwach gelbes Öl.

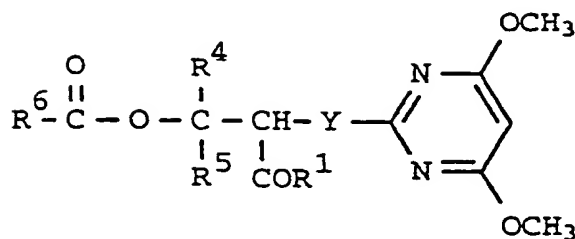
Beispiel 8

3-Acetoxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]buttersäuremethylester

6,3 g (25 mmol) 3-Acetoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Bsp. 1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab.

Analog den obigen Beispielen wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1



Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	R ¹	Y	Diastereomere	Fp. [°C]
1.001	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O	1:0	153 (Z.)
1.002	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.003	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	S		
1.004	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	S		
1.005	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.006	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.007	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.008	OCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.009	OC(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.010	CF ₃	CH ₃	CH ₃	OH	O		
1.011	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.012	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.013	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.014	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.015	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.016	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.017	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.018	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.019	OC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.020	OC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		
1.021	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O		
1.022	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	O		

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-Hydroxycarbonsäurederivate der allgemeinen Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Voraufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachaufanwendung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer

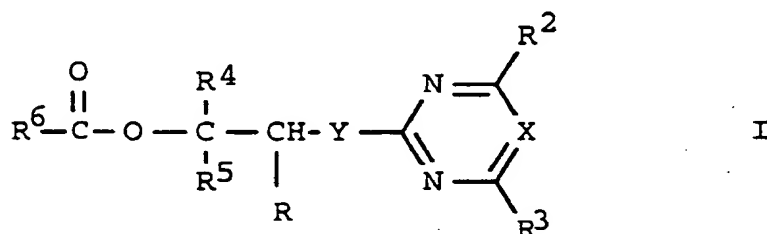
Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachaufaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Patentansprüche

1. Derivate von 3-Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel I,



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R eine Gruppe CHO, eine Gruppe CO₂H oder ein zu CO₂H hydrolysierbarer Rest;

R² Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio;

X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R³ Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

R⁴ eine C₁–C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, Hydroxy, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy oder ein fünfgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁–C₄-Alkylthio; eine C₃–C₈-Cycloalkyl- oder C₃–C₈-Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

eine C₃–C₆-Alkenyl- oder C₃–C₆-Alkynylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann:

C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylamino, Di-(C₁–C₄-alkyl)amino, C₁–C₄-Alkylcarbonyl oder C₁–C₄-Alkoxy carbonyl;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylamino, Di-(C₁–C₄-alkyl)amino, C₁–C₄-Alkylcarbonyl oder C₁–C₄-Alkoxy carbonyl;

oder R⁴ und R⁵ bilden zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio;

R⁵ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkynyl, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₃–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₄-Alkoxyalkyl, C₁–C₄-Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder R⁵ ist mit R⁴ wie oben angegeben zu einem Ring verknüpft;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

R⁶ eine C₁–C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Cyano, Hydroxy, C₁–C₄-Alkylcarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy,

C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy oder ein fünfgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio; eine C₃—C₆-Cycloalkyl- oder C₃—C₆-Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

eine C₃—C₆-Alkenyl- oder C₃—C₆-Alkinyllgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

ein Rest —NR¹⁵R¹⁶, in dem R¹⁵ und R¹⁶, die gleich oder unterschiedlich sein können, bedeuten:

Wasserstoff;

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyll, C₃—C₆-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

oder R¹⁵ und R¹⁶ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

R¹⁶ ferner ein Rest OR¹⁷, worin R¹⁷ bedeutet:

Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyll, C₃—C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl substituiertes Phenyl.

2. Derivate von 3-Hydroxycarbonsäuren der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R für eine Gruppe



steht, wobei R¹ die folgende Bedeutung hat:

a) Wasserstoff;

b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

d) ein Rest —(O)_m—NR⁷R⁸,

in dem m für 0 oder 1 und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

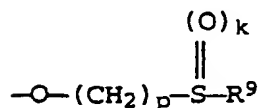
Wasserstoff;

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyll, C₃—C₆-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkinyllthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₆-Alkenylcarbonyl, C₃—C₆-Alkinyllcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, C₃—C₆-Alkenyloxy carbonyl, C₃—C₆-Alkinyloxy carbonyl, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₃—C₆-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit

einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;
e) R¹ ferner eine Gruppe



in der R⁹ für C₁—C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl oder C₃—C₆-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

f) einen Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine C₃—C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylreste tragen kann;

iii) eine C₁—C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

iv) eine C₁—C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

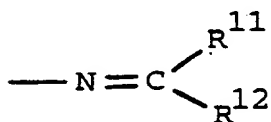
v) eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₄-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkenyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

ix) R¹⁰ ferner eine Gruppe



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei die Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R¹ bildet einen Rest —NH—SO₂—R¹³, in dem R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio.

3. Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in der R² und R³ für Methoxy, X für CH, R¹ für einen Rest —OR¹⁰ stehen und R⁴, R⁵, R⁶ und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

4. Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in der R¹ für —OH, R² und R³ für Methoxy, X für CH, Y für Sauerstoff, R⁵ für Methyl stehen und R⁴ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1—4 und übliche inerte Zusatzstoffe.

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1—4 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

7. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1—4 und übliche inerte Zusatzstoffe.

8. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1—4 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.